

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-502889

(P2002-502889A)

(43)公表日 平成14年1月29日(2002.1.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 B 57/00		C 0 9 B 57/00	Z 4 H 0 5 6
C 0 9 K 11/06		C 0 9 K 11/06	5 F 0 7 2
H 0 1 S 3/213		H 0 1 S 3/20	B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2000-530483(P2000-530483)
 (86)(22)出願日 平成11年1月30日(1999.1.30)
 (85)翻訳文提出日 平成12年8月4日(2000.8.4)
 (86)国際出願番号 PCT/EP99/00615
 (87)国際公開番号 WO99/40051
 (87)国際公開日 平成11年8月12日(1999.8.12)
 (31)優先権主張番号 198 04 310.4
 (32)優先日 平成10年2月4日(1998.2.4)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, US

(71)出願人 アクシーバ・ゲーエムベーハー
 ドイツ連邦共和国デー-65926, フランクフルト・アム・マイン
 (72)発明者 ヴァイスゼルテル, フランク
 ドイツ連邦共和国デー-65929 フランクフルト・アム・マイン, ケーニクシュタイナーシュトラッセ 68
 (72)発明者 ザルベック, ヨーゼフ
 ドイツ連邦共和国デー-65779 ケルクハイム, アム・フラッハスラント 56
 (74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

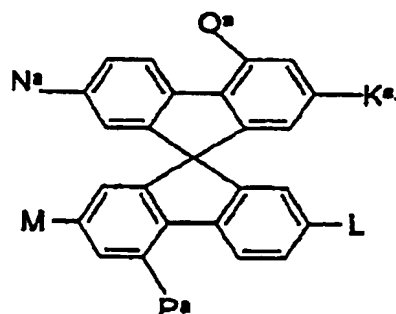
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 スピロ化合物及びその使用

(57)【要約】

本発明は、式(I)：

【化1】



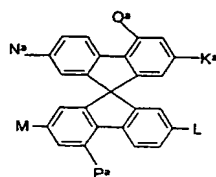
(I)

の新規スピロ化合物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)：

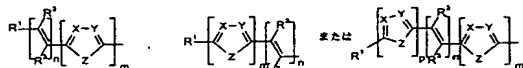
【化1】



(I)

【式中、K⁺、L、M、N⁺、O⁺及びP⁺は互いに独立して、同一または異なり、

【化2】



【式中、記号及び指数は以下の意味を有する：

R¹は、H、C₁-C₂₂-アルキル、CN、C₆-C₁₄-アリール、C₄-C₁₅-ヘテロアリール、C₅-C₂₀-アルキルアリールまたはC₅-C₂₀-アリールアルキルであり；

m、n及びpは、互いに独立して、同一または異なり、0、1、2、3、4、5または6であり；

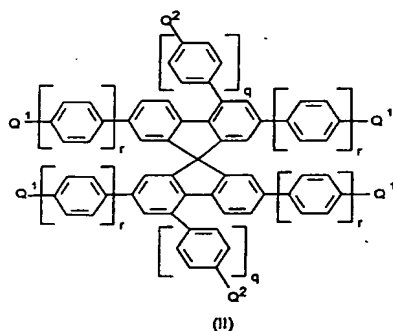
X及びYは、CRまたはNであり；

Zは、O、S、NR、CR₂、-CH=CH-、-CH=N-、-CR²=CR²-または-CR²=N-であり；R₂は、H、C₁-C₂₂-アルキル(線状、分岐若しくは環状)、C₁-C₂₂-アルコキシ、CN、NR₂、COOR₂、CHO、SR₂、NO₂、OH、C₆-C₁₄-アリール、例えば、フェニル、ピフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル若しくは9-アントリル、またはC₄-C₁₅-ヘテロアリール若しくはアリールオキシであり；R₃は、互いに独立して、同一または異なり、R、A、BまたはC；

【化3】

【請求項8】 式(II)：

【化4】



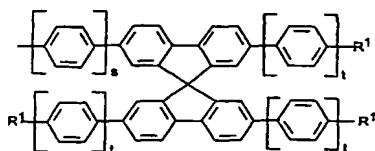
(II)

【式中、記号及び指数は以下の意味をもつ：

q及びrは互いに独立して、同一または異なり、0、1、2、3、4、5または6であり；

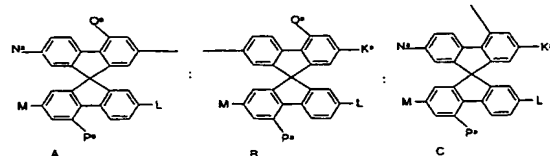
Q¹及びQ²は互いに独立して、同一または異なり、Hまたは

【化5】



【式中、s及びtは互いに独立して、同一または異なり、0、1、2、3または4であり

；

R₃は互いに独立して、同一または異なり、RまたはA、B若しくはCである】

A

B

C

【式中、基R¹の少なくともひとつはA、BまたはCである】であり；R₂は、同一または異なり、Hまたは、1個以上のヘテロ原子を含有していても良い1~30個の炭素原子を有する炭化水素基である】である】の化合物であって、但し、O⁺、P⁺、M及びLにおいて同時にR¹はA、BまたはCではなく、かつ同時にK⁺及びN⁺においてR¹はAまたはBである式(I)の化合物と、O⁺、K⁺、M及びP⁺において同時にR¹はA、BまたはCではなく、かつ同時にN⁺及びLにおいてR¹はAまたはBである式(I)の化合物とを除く、該化合物。

【請求項2】 前記記号及び指数が以下の意味をもつ：

n及びpは0であり；

mは0、1、2、3、4、5または6であり；

X及びYはCRであり；

Zは-CR=CR-であり；及び

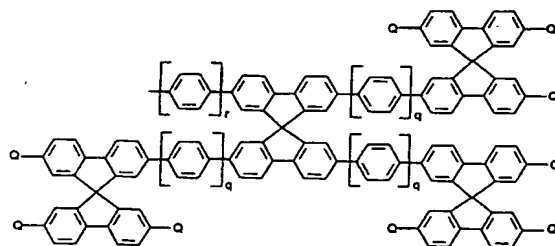
R₃は互いに独立して、同一または異なり、RまたはA、B若しくはCであり、但し少なくともひとつのR₃はA、BまたはCである、請求項1に記載の化合物。【請求項3】 式(I)におけるK⁺、L、M及びN⁺のR¹が互いに独立して、同一または異なり、A、BまたはCである、請求項1または2に記載の化合物。【請求項4】 式(I)におけるO⁺及びP⁺がHである、請求項1~3の少なくとも1項に記載の化合物。【請求項5】 式(I)におけるR¹が同一または異なり、A、BまたはCである、請求項1または2に記載の化合物。【請求項6】 R¹がRまたはAであり、但し、少なくともひとつのR¹がAである、請求項1~6の少なくとも1項に記載の化合物。【請求項7】 R¹がAである、請求項1~6の少なくとも1項に記載の化合物

の化合物。

【請求項9】 前記記号及び指数が以下の意味をもつ：

Q¹及びQ²は互いに独立して、同一または異なり、Hまたは

【化6】



【式中、s及びtは互いに独立して、同一または異なり、0、1、2、3または4であり；及び

Q₃は互いに独立して、同一または異なり、RまたはQ¹である】である、請求項8に記載の化合物。

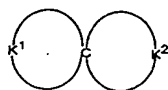
【発明の詳細な説明】

【0001】

一般式：

【0002】

【化7】



【0003】

【式中、 K^1 及び K^2 は互いに独立して、共役系である】のスピロ化合物は、例えば、電子発光材料(欧州特許出願第EP-A0 676 461号)として、光電池の電荷移動層(PC T国際公開第W0-A97/10617号)として、非線形光学材料(欧州特許出願第EP-A0 768 563号)として、及び蛍光増白剤(ドイツ特許出願第DE-A196 45 063号)としての用途が知見されてきた。

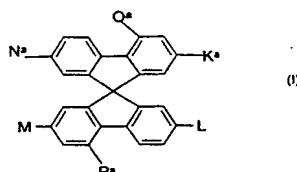
【0004】

意外にも、1を超えるスピロ中心を含む特定のスピロ化合物は、有機固体レーザー用のレーザー色素として特に好適であることが今回知見された。

従って、本発明は、式(I)：

【0005】

【化8】



【0006】

【式中、 K^a 、 L 、 M 、 Na 、 O^a 及び P^a は互いに独立して、同一または異なり、

であり、但し、少なくともひとつ、好ましくは1~10個の基 R^1 はA、BまたはCから選択され；

R^2 は、同一または異なり、Hまたは、1個以上、好ましくは1、2または3個のヘテロ原子、好ましくはN、O及び/またはSを含有していても良い1~30個の炭素原子を有する炭化水素基である】である】のスピロ化合物であって、

但し、 O^a 、 P^a 、 M 及び L において同時に R^1 はA、BまたはCではなく、かつ同時に K^a 及び Na において R^1 はAまたはBである式(I)の化合物と、 O^a 、 K^a 、 M 及び P^a において同時に R^1 はA、BまたはCではなく、かつ同時に Na 及び L において R^1 はAまたはBである式(I)の化合物とを除く、該スピロ化合物に関する。

【0011】

式(I)【式中、記号または指数は、以下の意味を持つ：

 n 及び p は0であり； m は0、1、2、3、4、5または6であり； X 及び Y はCRであり； Z は $-CR=CR-$ であり；及び

R^1 は互いに独立して、同一または異なり、R、A、BまたはCであり、但し少なくともひとつの R^1 はA、BまたはCであり；

R^2 は、H、 C_2-C_{10} -アルキルまたは C_6-C_{10} -アリールである】の化合物が好ましい。

【0012】

特に好ましい式(I)の化合物では、 K^a 、 L 、 M 及び Na の R^1 は互いに独立して、同一または異なり、A、BまたはCである。

特に非常に好ましい式(I)の化合物では、 O^a 及び P^a はHである。

【0013】

他の特に非常に好ましい式(I)の化合物では、 R^1 は同一または異なり、A、BまたはCである。

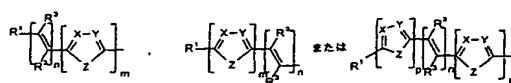
他の特に好ましい式(I)の化合物では、 R^1 はRまたはAであり、但し少なくともひとつの R^1 はAである。

【0014】

さらに、特に好ましい式(I)の化合物では、 R^1 はAである。

【0007】

【化9】



【0008】

【式中、記号及び指数は以下の意味を有する：

R^3 は、H、 C_1-C_{22} -アルキル、CN、 C_6-C_{14} -アリール、 C_4-C_{15} -ヘテロアリール、 C_8-C_{20} -アルキルアリールまたは C_8-C_{20} -アリールアルキルであり；

m 、 n 及び p は、互いに独立して、同一または異なり、0、1、2、3、4、5または6であり；

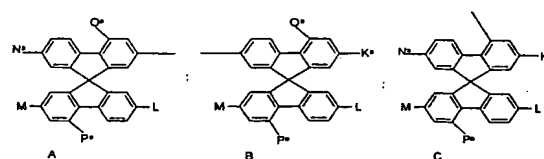
 X 及び Y は、CRまたはNであり； Z は、O、S、NR、CR₂、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-CR^2=CR^2-$ または $-CR^2=N-$ であり；

R は、H、 C_1-C_{22} -アルキル(線状、分岐若しくは環状)、 C_1-C_{22} -アルコキシ、CN、NR₂、COOR₂、CHO、SR₂、NO₂、OH、 C_6-C_{14} -アリール、例えば、フェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル若しくは9-アントリル、または好ましくは、1、2若しくは3個のN、O及び/またはS原子を含む C_4-C_{15} -ヘテロアリール、特に好ましくは2-チエニル若しくは2-フラニル、またはアリールオキシであり；

R^1 は、互いに独立して、同一または異なり、R、A、BまたはC；

【0009】

【化10】



【0010】

基A、B及び/またはCの数は、好ましくは1~50であり、好ましくは1~20であり、特に好ましくは1~10である。

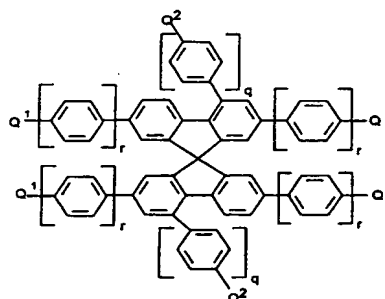
【0015】

上記の項の少なくともひとつの化合物では、式(I)中、 O^a 及び P^a はHである。

特に好ましい式(I)の化合物は、式(II)：

【0016】

【化11】



【0017】

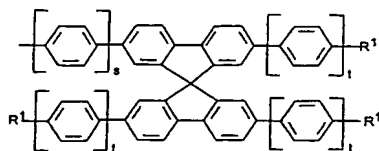
【式中、記号及び指数は以下の意味をもつ：

q 及び r は互いに独立して、同一または異なり、0、1、2、3、4、5または6であり；

Q^1 及び Q^2 は互いに独立して、同一または異なり、Hまたは

【0018】

【化12】



【0019】

(式中、s及びtは互いに独立して、同一または異なり、0、1、2、3または4であり；及び

R¹は互いに独立して、同一または異なり、RまたはA、B若しくはCであり、少なくともひとつの基O¹またはO²は水素ではない)である]の化合物である。

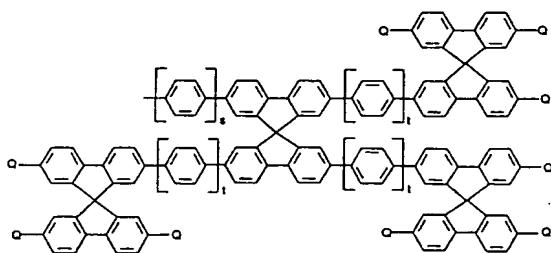
【0020】

式(II)の好ましい化合物では、記号及び指数は以下の意味を持つ：

O¹及びO²は互いに独立して、同一または異なり、Hまたは

【0021】

【化13】



【0022】

(式中、s及びtは互いに独立して、同一または異なり、0、1、2、3または4であり；及び

Oは互いに独立して、同一または異なり、RまたはO¹である]である。

式(IIIc)の化合物は、例えば、2,2'-位置でのジプロモ化、続く9,9'-スピロビフルオレンの7,7'-位置のジアセチル化、続いて化合物(IIIa)と同様の反応により製造することができる。

【0029】

式(IIIe)～(IIIg)の化合物は、例えば、スピロビフルオレンの合成において好適に置換した出発化合物を選択することによって製造することができ、例えば、2,7-ジプロモスピロビフルオレンは2,7-ジプロモフルオレンから製造することができ、2,7-ジカルボエトキシ-9,9'-スピロビフルオレンは2,7-ジカルボエトキシフルオレンを使用して合成することができる。スピロビフルオレンの自由な2',7'-位置はさらに、独立して置換することができる。

【0030】

基K^a、L、M及びN^aの合成に関しては、例えば、1,4-フェニレン基を含有する化合物に関しては、ドイツ特許出願第DE-A23 44 732号、同第24 50 088号、同第24 29 093号、同第25 02 904号、同第26 36 684号、同第27 01 591号及び同第27 5 2 975号；ピリジン-2,5-ジイル基を含有する化合物に関しては、ドイツ特許出願第DE-A26 41 724号；ピリジン-2,5-ジイル基を含有する化合物に関しては、ドイツ特許出願第DE-A40 26 223号及び欧州特許出願第EP-A0 391 203号；ピリダジン-3,6-ジイル基を含有する化合物に関してはドイツ特許出願第DE-A32 31 462号；N.Miyaura、T.Yanagi及びA.SuzukiのSynthetic Communication 11(1981) 513～519頁、ドイツ特許出願第DE-A-3 930 663号、M.J.Sharp、W.Cheng、V.SnieckusのTetrahedron Letters 28(1987)、5093頁；G.W.GrayのJ.Chem.Soc.Perkin Trans 11(1989) 2041及びMol.Cryst.Liq.Cryst.172(1982) 165頁、Mol.Cryst.Liq.Cryst.204 (1991)43及び91頁；欧州特許出願第EP-A0 449 015号；PCT国際公開第W 089/12039号；PCT国際公開第W089/03821号；芳香族化合物及び複素環芳香族化合物の直接結合に関しては、欧州特許出願第EP-A0 354 434号を参照されたい。

【0031】

二置換ピリジン類、二置換ピラジン類、二置換ピリミジン類及び二置換ピラジン類の製造に関しては、例えば、A.Weissberger及びE.C.Taylor(編集者)のシリーズ“The Chemistry of Heterocyclic Compounds”の対応する巻に記載されて

【0023】

本発明のスピロ化合物は、例えば、Houben-Weyl、Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry]、Georg-Thieme-Verlag、Stuttgart並びにA.Weissberger及びE.C.Taylor(編集者)によるシリーズ“The Chemistry of Hetero-cyclic Compounds”の対応する巻などの有機合成の標準的な著作物に記載されているように、文献から本質的に公知の方法により製造される。

【0024】

合成は、公知であり、前記反応に好適な反応条件下で実施する。本質的に公知の変形も本明細書中で使用することができるが、これらについては本明細書中、詳細を記載しない。

【0025】

式(II)[式中、O^a=P^a=Hである]の化合物は、例えば、9,9'-スピロビフルオレンから出発して得られ、この合成に関しては、例えば、R.G.Clarkson、M.Comberg、J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 2881頁に記載されている。

【0026】

式(I)[式中、K^a=L=M=N^aであり、O^a=P^a=Hである]の化合物は、例えば、9,9'-スピロビフルオレンの2,2',7,7'-位置のテトラハロゲン化から出発して、続いて置換反応(例えば、米国特許第5,026,894号参照)、または9,9'-スピロビフルオレンの2,2',7,7'-位置のテトラアセチル化、続いてアセチル基のアルデヒド基への転化後のC-Cブリッキング(blinking)若しくはアセチル基のカルボキシル基への転化後の複素環の形成を経て製造することができる。

【0027】

式(I)[式中、K^a=M=P^a=O^a=Hであり、N^a=Lである]の化合物は、位置2,2'または7,7'が官能基化されるように選択された反応で化学量論比で、式(IIIa)と化合物で同様に製造することができる[例えば、J.H.Weisburger、E.K.Weisburger、F.E.Ray、J. Am. Chem. Soc. 72(1950) 4253頁；F.K.Sutcliffe、H.M.Shahidi、D.Paterson、J.Soc.Dyers Colour 94(1978) 306頁、及びG.Haas、V.Prelog、Helv. Chim. Acta 52(1969)1202頁参照]。

【0028】

いる。

【0032】

別の変形に関しては、実施例を参照されたい。

本発明の化合物は、レーザー色素として好適である。

レーザーとは、一般的にレーザービームとして知られる高度平衡化ビームに集光される、高強度、コヒーレントの単色光を放射し得る光増幅装置である。典型的なレーザーは、レーザー活性物質、即ち、固体、液体または気体であり得るレーザー媒質を含有する光学共振器を含む。レーザー操作時、レーザー媒質の原子または分子はレーザー線を放射するまで、即ち、光子または光を放出するまで励起される。レーザー線放射状態に原子または分子を励起するために、即ち、ポンピングするために、これらを電子または光子との衝撃(bombardment)に暴露する。光子が放出される時、これらの光子は他の分子によって同様の光子の早期放射を開始することができ、これらと一緒にレーザービームを形成する。レーザーは、例えば、穿孔、分光学、溶接、切断、情報伝送、分析法、外科手術及び光化学などの広範な分野に用途がある。

【0033】

レーザーは使用されるレーザー媒質に依存するため、特に、所定のレーザー媒質中で特定のエネルギー遷移で放出される波長が可視スペクトルの非常に狭い領域でしか調節することができないので、通常、レーザーは可視スペクトルの狭い領域でしか使用することができない。従って、可視スペクトル領域全体にわたって使用できるレーザーを提供するためには、広範な種類のレーザー媒質が利用できないとなければならない。

【0034】

本発明は、レーザー線を放出するために色素を励起し得る励起光源を含む色素レーザーの操作に好適である。

さらに本発明は、レーザー媒質を励起して放射させるために本発明の有機レーザー色素を含有する好適な励起光源にレーザー媒質を暴露することにより、種々の波長でレーザー線を放出するのに好適である。

【0035】

本発明の用途に関する詳細は、本明細書中、参照として含まれる、"Organic Solid State Light Sources With Narrow Band Width Emission"なる表題の欧州特許出願(1988年2月4日出願)(出願人: Hoechst Research and Technology GmbH & Co. KG)にも記載されている。

[0036]

さらに、本発明の化合物は、例えば、

- a) 電子発光材料(例えば、欧州特許出願第EP-A0 676 461号参照)；
 - b) 光電池における電荷-移動層(例えば、PCT国際公開第WO-A97/106 17号参照)または放射線検出器(例えば、ドイツ特許出願第DE-A196 46 411号またはPCT/EP97/0605号参照)；
 - c) 非線形光学素子材料として(例えば、欧州特許出願第EP-A0 768 563号参照)；
 - d) 蛍光増白剤として(例えば、ドイツ特許出願第DE-A 196 45 063号参照)；
- 使用することができる。

[0037]

引用した明細書は、本明細書中、参照として含まれる。

本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例

合成

A1前駆体

A1.1 9,9'-スピロビフルオレン-2-ホウ素酸(boronic acid)の合成

(a)2-ブロモ-9-(ビフェニル-2-イル)フルオレン-9-オール

マグネシウム削り屑2.34gとヨウ素の結晶数個を、ヘアドライヤーで加熱することによって乾燥させ、N₂でガスシールした還流コンデンサと滴下漏斗とを備えた500ml四つ首フラスコに導入した。乾燥THFを約20ml添加した後、2-ブロモビフェニル22.5gの約5mlを最初にできるだけ早く滴下添加し、混合物を滴下添加点に加熱した。反応開始後、反応混合物が自発的に沸騰するような速度で残りの2-ブロモビフェニルを添加した。続いてTHF約180mlを添加し、混合物を2時間還流した。

リニアル溶液を室温に冷却し、内部温度が70〜75℃であるような速度で4時間で、2000ml四つ首フラスコ中、N₂下で、THF 100ml中の新しく蒸留したホウ酸トリメチル8.68gの混合物に滴下添加した。次いでバッチをゆっくりと室温に温めた。氷水100g/95-97% H₂SO₄ 3mlを白色懸濁液に添加した。溶解しなかった無機沈殿物を吸引濾過して濾別し、濯ぎ、母液をNaCl水溶液で2回抽出した。有機相をMgSO₄で乾燥し、溶媒をストリッピングした。得られた粗な生成物をヘキサンで2回攪拌し、高温でアセトニトリルで2回攪拌することにより精製した。乾燥後、生成物は白色粉末として得られた。収量：21g(77%)。

¹H-NMR(400MHz, d-DMSO) : δ = 8.03-8.01 (pdd, 2H), 7.99-7.97 (pdd, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.88-7.86 (pdd, 1H), 7.42-7.38 (m, 3H), 7.16-7.11 (m, 3H), 7.08 (ps, 1H), 6.60-6.59 (m, 3H)。

A1.2 2,2',7,7'-テトラブロモスピロ-9,9'-ビフルオレンの合成

この化合物は、欧州特許出願第EP-A676 461号の方法と同様にして製造した。

A1.3 2-ブロモ-2',7,7'-トリヨード-9,9'-スピロビフルオレンの合成

CHCl₃ 70ml中のビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼン14.6gの懸濁液を、N₂下、上昇パイプと滴下漏斗とを備えた250ml四つ首フラスコ中のCHCl₃ 35ml中の2-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレン6.20gとヨウ素8.03gの激しく攪拌した溶液に、1.2時間で滴下添加し、添加時に内部温度を0〜5℃に保持した。混合物を5〜10℃でさらに1時間攪拌し、次いで室温で一晩攪拌した。沈澱を吸引濾過した。CHCl₃ 約500mlをこれに添加し、NaHCO₃でアルカリ性にしておいたNa₂SO₃水溶液中で懸濁液を攪拌した。有機相を分離し、水で振盪することにより洗浄し、次いで蒸発乾燥させた。

[0039]

続いて赤い母液をNa₂SO₃とNaHCO₃の水溶液で振盪することにより洗浄し、Na₂SO₃で乾燥させ、蒸発乾燥させた。

TLCにより、二つの画分は同一であった。アセトン約200mlをこれに添加し、混合物を1時間激しく攪拌した。吸引濾過し、乾燥させると、白色粉末の2-ブロモ-2',7,7'-トリヨード-9,9'-スピロビフルオレンが得られた。収量：9.1g(75%)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) : δ = 7.75-7.72 (pdt, 3H), 7.68-7.66 (pd, 1H), 7.57-7.52

[0038]

熱い、透明グリニヤール溶液を未反応Mgからデカンテーションし、1000ml四つ首フラスコに入れた。混合物を0℃に冷却し、THF 290ml中の2-ブロモフルオレン-9-オン25.0gの溶液を20分かけて滴下添加した。氷浴を取り除いた後、黄色い懸濁液を室温で1時間攪拌し、次いで2時間還流した。冷却後、沈澱した白色固体を吸引濾過し、洗浄し、次いで氷水180mlと濃塩酸約5mlとの混合物中で加水分解した。混合物をCHCl₃ 約300mlで抽出した。有機相を混合した後、これらをNaHC O₃水溶液で2回、続いて水で抽出した。混合物を乾燥後、溶媒をストリッピングし、生成物を塩化メチレン/ヘキサンから再結晶させることによってさらに精製した。生成物は白色、結晶質粉末として得られた。収量：28.8g(72%)。融点：16 9-170℃。

¹H-NMR(400MHz, d-DMSO) : δ = 8.41-8.39 (pdd, 1H), 7.56-7.51 (pdt, 1H), 7.38-7.26 (m, 3H), 7.22-7.17 (m, 3H), 7.14-7.13 (pd, 1H), 7.09-7.06 (m, 1H), 6.86-6.82 (m, 1H), 6.78-6.76 (pdd, 1H), 6.65-6.57 (pd, 2H), 6.23 (s, 1H), 5.95, 5.79 (2Xs, 2H)。

(b)2-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレン

2-ブロモ-9-(ビフェニル-2-イル)フルオレン-9-オール47.0gを、濃塩酸1.5mlを添加しながら99.8%酢酸114ml中で2.5時間還流した。沈澱を吸引濾過し、水洗した。乾燥後、生成物は白色、結晶質粉末として得られた。収量：44.4g(99%)。融点：183℃。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) : δ = 7.84 (dd, 2H), 7.81 (dd, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.49 (dd, 1H), 7.37 (m, 3H), 7.12 (m, 3H), 6.85 (d, 1H), 6.72 (m, 3H)。

(c)9,9'-スピロビフルオレン-2-ホウ素酸の合成

マグネシウム削り屑1.84gとヨウ素の結晶数個を、加熱することによって乾燥させ、N₂でガスシールした還流コンデンサと滴下漏斗とを備えた2000ml四つ首フラスコに導入した。乾燥THF120ml中の2-ブロモ-9,9'-スピロビフルオレン30.0gの溶液約25mlを最初にできるだけ早く滴下添加し、混合物を滴下添加点に加熱した。反応開始後、反応混合物が自発的に沸騰するような速度で出発物質の溶液の残りを添加した。続いてTHF約1100mlを添加し、混合物を2時間還流した。透明グ

(m, 4H), 7.00 (pt, 3H), 6.81-6.80 (pd, 1H)。

A1.4 2',7,7'-トリヨード-9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビフルオレン-2-ホウ素酸の合成

(a)2-ブロモ-2',7,7'-トリヨード-9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビフルオレンの合成

2-ブロモ-2',7,7'-トリヨード-9,9'-スピロビフルオレン5.00g、9,9'-スピロビフルオレン-2-ホウ素酸7.70g及びH₂CO₃ 5.89g、並びにトルエン25ml、氷30ml及びTHF60mlを、還流コンデンサを備えた250ml三つ首フラスコに導入し、混合物をN₂下、約60℃で45分間攪拌して、酸素を除去した。Pd(PPh₃)₄ 370mgを続いて添加し、混合物を48時間還流した。

[0040]

反応混合物を溝付きフィルターで濾過した後、KCN 100mgを黄色い濾液に添加し、濃NaHCO₃水溶液数滴を添加して、約70℃で1時間混合物を加熱した。相を分離し、水性相をCH₂Cl₂ 50mlで抽出した。混合した有機相をNa₂SO₄で乾燥し、蒸発乾燥させた。

[0041]

粗な生成物を溶離液としてヘキサン/CH₂Cl₂ = 2:1を使用してシリカゲルカラムを通した。吸引濾過し、乾燥させると、白色粉末の生成物が得られた。収量：5.05g(58%)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃) : δ = 7.83-7.80 (pd, 6H), 7.77-7.75 (m, 3H), 7.71-7.65 (m, 6H), 7.63-7.61 (pd, 1H), 7.43-7.41 (dd, 1H), 7.36-7.29 (m, 15H), 7.08-7.03 (m, 9H), 6.85-6.82 (m, 4H), 6.77-6.76 (pd, 2H), 6.73-6.72 (pd, 1H), 6.71-6.67 (m, 6H), 6.65-6.63 (pd, 3H)。

(b)2',7,7'-トリヨード-9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビフルオレン-2-ホウ素酸の合成

ヘキサン中のn-BuLiの1.6M溶液2.8mlを、内部温度計及びセプタムを備えた100 ml三つ首フラスコ中、N₂下、-74℃で無水THF40ml中の2-ブロモ-2',7,7'-トリヨード-9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビフルオレン2.00gの透明溶液に30分でゆっくりと滴下添加すると、この間に反応混合物は黄色になった。混合物

を-10℃に放置して温め(溶液は緑に着色)、次いで-74℃に再び冷却し、ホウ酸トリメチル620mgをこの透明溶液に添加すると、10分間は緑色のままであった。次いでこのバッチを週末の間、室温で攪拌した(溶液は黄色に着色)。

【0042】

水60mlをこの黄色い反応混合物に添加した後、混合物を各回CHCl₃ 30mlで3回抽出し、混合した有機相を水30mlで抽出した。有機相をNa₂SO₄で乾燥し、溶媒をストリッピングし、生成物を徐々に極性になる溶離液としてCH₂Cl₂/ヘキサン=1:1(2:1、3:1、純粋CH₂Cl₂、CH₂Cl₂/MeOH、純粋MeOH)を使用するシリカゲルカラムを通した。続いて生成物をアセトニトリル50mlと水25mlの混合物中、約50℃で30分間攪拌することにより抽出した。吸引濾過し、乾燥させると、白色粉末の生成物が得られた。収量:1.03g(55%)。

【0043】

ホウ素酸(boric acid)はホウ素酸と種々の無水物との混合物であったため、NMRスペクトルの解釈はできなかった。エチレングリコールを使用してエステル化した後、マススペクトルによって少量サンプルを分析した。MS(FD, 8kV): m/e(%)=1259.9(100)[M-B(OCH₃)₂]⁺。

A1.5 2,2',7,7'-テトラキス(4-ヨードフェニル)-9,9'-スピロビフルオレンの合成

ヨウ素4.94gとビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼン9.67gを、室温で、還流コンデンサ及び乾燥管を備えた250ml二つ首フラスコにCHCl₃ 100ml中の2,2',7,7'-テトラフェニル-9,9'-スピロビフルオレン(欧州特許出願第EP-A676 461号に記載の如く製造)6.00gの溶液に添加した。

【0044】

混合物を30分間攪拌した後、沈澱した固体を吸引濾過し、CHCl₃で洗浄し、トルエンから3回再結晶させた。生成物2,2',7,7'-テトラ(4-ヨードフェニル)-9,9'-スピロビフルオレンが白色粉末で得られた。収量:2.8g(26%)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ=7.95-7.93(pd, 1H), 7.63-7.59(m, 3H), 7.18-7.15(m, 2H), 6.94-6.93(pd, 1H)。

A2 本発明の化合物

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ=7.85-7.81(m, 5H), 7.55-7.51(m, 2H), 7.36-7.29(m, 7H), 7.10-7.05(m, 3H), 6.91(pd, 1H), 6.85(pd, 1H), 6.74-6.69(m, 3H)。

A2.3 2,2',7,7'-テトラキス[(2',7,7'-トリ(9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビフルオレン)の合成

2,2',7,7'-テトラブromo-9,9'-スピロビフルオレン75.0mg、2',7,7'-トリ(9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビフルオレン-2-ホウ素酸690mg及びK₂CO₃ 145mg、並びにトルエン4ml、水6ml及びTHF10mlを、還流コンデンサを備えた100ml二つ首フラスコに導入し、N₂下、室温で45分間攪拌して、酸素を除去した。Pd(PPh₃)₄ 2.1mgを続いて添加し、混合物を内部温度75℃で、全部で140時間還流した。

【0046】

H₂O 30ml中のKCN60mgの溶液を二相反応混合物に添加し、混合物を約50℃で1時間加熱した。有機相を分離し、MeOH100mlを使用して沈澱させ、沈澱した固体を吸引濾過し、乾燥させ、溶離液としてヘキサン/CH₂Cl₂=1:1を使用するシリカゲルカラムを通した。ジオキサンから2回再結晶させた後、白色粉末状の生成物が得られた。収量:200mg(31%)。

【0047】

¹H-NMRが複雑で詳細な構造解析ができなかったため、化合物を高解像度マスにより分析した。

MS(MALDI-TOF): m/e=5346.63[M⁺]⁺。理論値:5346.65。

B 放射装置における本発明の化合物の使用

クロロベンゼン中、それぞれの化合物の溶液をスピコーティングすることによってA2.1~A2.3の化合物から薄い(100nm)アモルファスフィルムを製造した。この目的のため、化合物を最初に完全に溶解させ(10mg/ml:溶液は、N₂下、50℃で約15時間化合物を攪拌することにより製造した)、次いで好適な回転速度でスピコーティングした。

【0048】

非常に高い効率で明るい青色の光ルミネッセンスが3種類全ての化合物から得られた。本出願人の認識では、これらの化合物は、固体中、非晶状態であれば

A2.1 2,2',7,7'-テトラキス(9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)-9,9'-スピロビフルオレンの合成

2,2',7,7'-テトラブromo-9,9'-スピロビフルオレン967mg、9,9'-スピロビフルオレン-2-ホウ素酸2.42g及びK₂CO₃ 1.86g、並びにトルエン10ml、水15ml及び無水THF25mlを、還流コンデンサと内部温度計を備えた100ml三つ首フラスコに入れ、N₂下、約60℃で45分間攪拌して酸素を除去した。次いで触媒を添加し、混合物を内部温度75℃で、全部で46.5時間還流させた。混合物を室温に冷却し、吸引濾過し、沈澱をCHCl₃約30ml中に溶解させ、濃NaHCO₃水溶液10mlをこの溶液に添加し、水50ml中KCN約400mgの溶液を添加した。次いで混合物を1時間還流させた。有機相を分離し、乾燥し、溶媒をストリッピングした。粗な生成物をジオキサンから2回再結晶させた。白色粉末状の生成物が得られた。収量:1.60g(67%)。融点(DSC):449℃(T_g=273℃)。

¹H-NMR(400MHz, CDCl₃): δ=7.82-7.80(pd, 2H), 7.75-7.73(pd, 1H), 7.66-7.64(pq, 2H), 7.35-7.26(m, 5H), 7.07-7.02(m, 3H), 6.83(pd, 1H), 6.78-6.77(pd, 1H), 6.68-6.66(pd, 2H), 6.64-6.62(pd, 1H)。

A2.2 2,2',7,7'-テトラ [(4-(9,9'-スピロビフルオレン-2-イル)フェニル)-9,9'-スピロビフルオレン]の合成

2,2',7,7'-テトラキス(4-ヨードフェニル)-9,9'-スピロビフルオレン1.40g、9,9'-スピロビフルオレン-2-ホウ素酸1.98g及びK₂CO₃ 1.52g、並びにトルエン20ml、水15ml及びTHF15mlを、還流コンデンサ及び内部温度計を備えた100ml三つ首フラスコに導入し、N₂下、約60℃で45分間攪拌して、酸素を除去した。Pd(PPh₃)₄ 70mgを続いて添加し、混合物を48時間還流した。反応の経過はTLCによりモニターした。

【0045】

反応混合物を幾らか濃縮し、沈澱した固体を吸引濾過し、水洗し、濃NaHCO₃水溶液数滴を添加したH₂O 30ml中のCHCl₃ 30mlとKCN700mgの混合物中で2.5時間還流した。続いて混合物をヘキサン50ml中で45分間還流し、吸引濾過し、濯ぎ、乾燥させた。生成物を最終的にジオキサンから2回再結晶させた。白色粉末状の生成物が得られた。収量:1.28g(55%)。融点(DSC):448℃(T_g=272℃)。

報告された最も高いPL効率をもっていた。

【0049】

【表1】

化合物	入PLフィルム[nm]	φPLフィルム[%]
A2.1	403,425	>90
A2.2	414,435	>90
A2.3	425,447	>90

【0050】

さらに、レーザー色素としてこれらの特性に関して化合物を使用して実験を実施した(自然放射増幅=ASE)。

この目的のために、製造したフィルムを光学的に励起(パルス窒素レーザー:337nmで励起)、励起強度の関数として線狭窄(line narrowing)を続けた。以下の結果はこれによって得られたものである。これらの結果を、本発明によらない2種類の化合物の結果と比較した。

【0051】

【表2】

化合物	線が顕著に細くなる開始点 [μJ/cm ²]	1/2 最高値での放出線幅 [nm] ³⁾
A2.1	2	3.5
A2.2	2	3.1
A2.3	1.3	2.3
スピロ -6-PP ¹⁾	4	8
スピロ -4-PP ²⁾	30	46

1) 2,2',7,7'-テトラキス(4-ビフェニル)-9,9'-スピロビフルオレン

2) 2,2',7,7'-テトラフェニル-9,9'-スピロビフルオレン

3) 励起強度:10μJ/cm²

【0052】

これらの測定結果により、本発明の化合物は、非常に低い励起エネルギーであってもASE現象を示すことが確認される。このことから、本発明の化合物が光学励起レーザーで使用できることが予測される。電氣的に励起させた有機レーザーは現在のところ利用可能ではないので、これらを開発しなければならないが、本発明の化合物は、固体-非希釈-状態で非常に高いPL効率とその高い熱安定性により、この目的に非常に適している。

フロントページの続き

(72)発明者 シュプライツァー、フーベルト
ドイツ連邦共和国デー65929 フランク
フルト・アム・マイン、インゼルスベルク
シュラーセ 10
F ターム(参考) 4H056 EA06 FA06
5F072 AB20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C13/72 //H01S3/0947		International Application No. PCT/EP 99/00615
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 cited in the application	
A	WO 97 10617 A (HOECHST AG) 20 March 1997 cited in the application	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 April 1999		Date of mailing of the international search report 07/05/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentleien 2 NL - 2280 HW Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Van Geyt, J

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00615

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0676461 A	11-10-1995	DE 4411969 A	19-10-1995
		DE 4442063 A	30-05-1996
		DE 4446818 A	04-07-1996
		CN 1112951 A	06-12-1995
		JP 7278537 A	24-10-1995
		US 5840217 A	24-11-1998
WO 9710617 A	20-03-1997	DE 19533850 A	27-03-1997
		AU 6988596 A	01-04-1997
		CN 1196138 A	14-10-1998
		EP 0850492 A	01-07-1998
		US 5885368 A	23-03-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.